

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-59372

(P2004-59372A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl.⁷C01F 11/18
C01G 23/00

F 1

C01F 11/18
C01G 23/00

M

C

テーマコード(参考)

4 G 047
4 G 076

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-219891 (P2002-219891)	(71) 出願人	591091364 パライド工業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(22) 出願日	平成14年7月29日 (2002.7.29)	(71) 出願人	000230593 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目11番1号
		(74) 代理人	100098682 弁理士 赤堀 賢次
		(74) 代理人	100071663 弁理士 福田 保夫
		(72) 発明者	山田 明英 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 パ ライド工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】微粒炭酸バリウムの製造方法及びチタン酸バリウムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】微細で、不純物含有量が低く、強熱減量が少ない微粒炭酸バリウムを低成本で製造することができ、また、チタン酸バリウムを低成本で得られる微粒炭酸バリウムの製造方法及びチタン酸バリウムの製造方法を提供すること。

【解決手段】可溶性バリウム塩含有溶液(a)と、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液(b)と、粒状媒体(c)とを、粒状媒体(c)が高速で流動する状態で接触させて微粒炭酸バリウムを製造する方法。炭酸バリウムスラリー(d)と粒状媒体(c)との混合物を、粒状媒体(c)が高速で流動する状態で流動処理して微粒炭酸バリウムを製造する方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可溶性バリウム塩含有溶液 (a) と、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液 (b) と、粒状媒体 (c) とを、粒状媒体 (c) が高速で流動する状態で接触させることを特徴とする微粒炭酸バリウムの製造方法。

【請求項 2】

炭酸バリウムスラリー (d) と粒状媒体 (c)との混合物を、粒状媒体 (c) が高速で流動する状態で流動処理することを特徴とする微粒炭酸バリウムの製造方法。

【請求項 3】

導入口及び排出口を備える反応容器と、該反応容器内を攪拌する攪拌機と、前記反応容器内に設けられ前記粒状媒体 (c) を前記反応容器内に滞留させるフィルターとを有する混合攪拌装置を用いて、連続的に又はバッチ処理で断続的に接触させることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の微粒炭酸バリウムの製造方法。 10

【請求項 4】

前記粒状媒体 (c) がセラミックスピーズ又は樹脂ビーズであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の微粒炭酸バリウムの製造方法。

【請求項 5】

前記可溶性バリウム塩含有溶液 (a) 、前記可溶性炭酸塩含有溶液 (b) 、前記炭酸バリウムスラリー (d) 、前記微粒炭酸バリウムスラリー及び前記微粒炭酸バリウムスラリーの濾過洗浄液の 1 種又は 2 種以上に、多価アルコール、ピロリン酸、アスコルビン酸、カルボン酸及びカルボン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の粒子成長抑制剤を存在させることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の微粒炭酸バリウムの製造方法。 20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の製造方法で得られた微粒炭酸バリウムと、二酸化チタンとを混合して焼成することを特徴とするチタン酸バリウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微粒炭酸バリウムの製造方法及びチタン酸バリウムの製造方法に関するものであり、詳しくは、二酸化チタンとの反応性に優れ、従来に比べて低温領域の焼成でチタン酸バリウムを製造することができる微細炭酸バリウムの製造方法及びこれを原料として用いたチタン酸バリウムの製造方法に関するものである。 30

【0002】

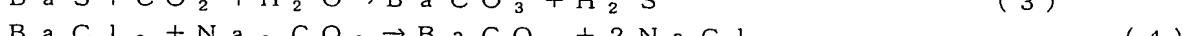
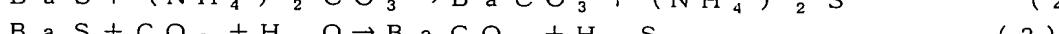
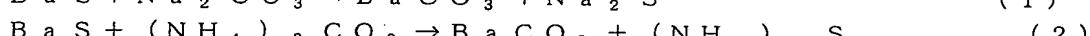
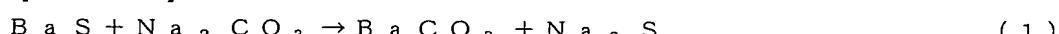
【従来の技術】

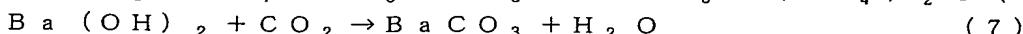
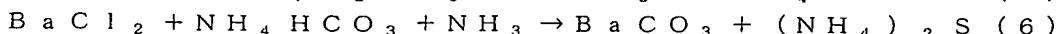
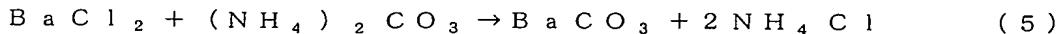
炭酸バリウムはチタン酸バリウム等のバリウム塩原料としての他、陶磁器や光学ガラスの原料として知られている。また、炭酸バリウムと二酸化チタンとの反応生成物であるチタン酸バリウムは、高誘電率を有するためセラミックコンデンサー用材料として重要である。また、炭酸バリウムのうち微細粒のものは反応性に富むためにチタン酸バリウムの製造原料として特に好ましく用いられている。このため、微粒炭酸バリウムを低コストで得られる製造方法が望まれている。 40

【0003】

微粒でない炭酸バリウムの一般的な工業的製法としては、以下 (1) ~ (7) 式に示す反応式により可溶性バリウム塩と可溶性炭酸塩又は二酸化炭素を反応させる方法が知られている。

【0004】





【0005】

一方、微細粒炭酸バリウムの工業的な製造方法としては、例えば、前記(7)式の反応を利用するものとして、特表平11-514961号公報に、水酸化バリウム溶液と二酸化炭素の混合物を、ローターが高い回転数2000~8000 rpmで回転する攪拌反応機(ホモジナイザー)に導入し、結晶成長防止剤を添加し、沈殿する炭酸バリウムに剪断力と摩擦力を加えて滞留時間5秒以内で微細粒炭酸バリウムを生成する方法が開示されている。

10

【0006】

また、前記(3)式によるものとしては、特開昭49-90300号公報に、濃度が30重量%以下のBaS反応液の温度を50℃以下とし、無酸素状態において二酸化炭素を吹き込んで炭酸バリウムを生成した後、粒子中に取り込んだ不純物の硫黄を低減させるべく、この生成炭酸バリウムをさらにアルカリ水溶液中で加温する微細で反応性の高い高純度炭酸バリウムの製造法が開示されている。

20

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記特表平11-514961号公報記載の製造方法で得られる炭酸バリウムは、炭酸バリウム中に結晶成長防止剤、酸化性硫黄、ナトリウム、塩素等の不純物が残留し、強熱減量(700℃で焙焼した際の不純物分、化学吸着水等の減少に起因する重量減少量)が増加し、製品が高価になるという問題がある。

30

【0008】

また、前記特開昭49-90300号公報記載の方法では、アルカリ溶液中で長時間加温し、粒子成長させながら不純物量を低減しているため、 BET比表面積が5m²/g以上の高比表面積の微細炭酸バリウムが得られないという問題がある。

【0009】

従って、本発明の目的は、微細で、不純物含有量が低く、強熱減量が少ない微粒炭酸バリウムを低コストで製造することができ、また、チタン酸バリウムを低コストで得られる微粒炭酸バリウムの製造方法及びチタン酸バリウムの製造方法を提供することにある。

40

【0010】

【課題を解決するための手段】

かかる実情において、本発明者は、炭酸バリウムの生成時又は生成後において、炭酸バリウムの反応原料又は生成した炭酸バリウムと粒状媒体とを、粒状媒体が高速で流動する状態で接触させると、炭酸バリウムの反応原料等と粒状媒体との間に発生する剪断力や摩擦力により、得られる炭酸バリウムが微細で、不純物含有量が低く、強熱減量が少なくなること、及び、この微粒炭酸バリウムと二酸化チタンとを反応させると従来より焼成温度が低くてもチタン酸バリウムを製造することができるを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、可溶性バリウム塩含有溶液(a)と、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液(b)と、粒状媒体(c)とを、粒状媒体(c)が高速で流動する状態で接触させることを特徴とする微粒炭酸バリウムの製造方法を提供するものである。

50

【0012】

また、本発明は、炭酸バリウムスラリー(d)と粒状媒体(c)との混合物を、粒状媒体(c)が高速で流動する状態で流動処理することを特徴とする微粒炭酸バリウムの製造方法を提供するものである。

【0013】

また、本発明は、前記製造方法で得られた微粒炭酸バリウムと、二酸化チタンとを混合して焼成することを特徴とするチタン酸バリウムの製造方法を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明に係る第1の微粒炭酸バリウムの製造方法は、可溶性バリウム塩含有溶液(a)と、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液(b)と、粒状媒体(c)とを、粒状媒体(c)が高速で流動する状態で接触させるものである。なお、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液(b)とは、二酸化炭素と可溶性炭酸塩含有溶液とのうちいずれか一方のみの様、及び二酸化炭素と可溶性炭酸塩含有溶液との両方を含む様の3様を示す意味である。すなわち、本発明において、二酸化炭素と可溶性炭酸塩含有溶液とは併用することができる。

【0015】

本発明で用いられる可溶性バリウム塩含有溶液(a)は、可溶性バリウム塩の水溶液である。本発明で用いられる可溶性バリウム塩としては、例えば、硫化バリウム、塩化バリウム、水酸化バリウム、硝酸バリウム等が挙げられ、本発明ではこれらのうち1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。なお、可溶性バリウム塩含有溶液(a)の水溶液濃度は、可溶性バリウム塩の溶解度以内であればよく、特に制限されるものではない。

【0016】

本発明において二酸化炭素は、可溶性バリウム塩含有溶液(a)又は粒状媒体(c)との接触の際にガス状にして用いる。また、本発明で用いられる可溶性炭酸塩含有溶液は、可溶性炭酸塩の水溶液である。本発明で用いられる可溶性炭酸塩としては、例えば、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等が挙げられ、本発明ではこれらのうち1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。なお、可溶性炭酸塩含有溶液の水溶液濃度は、可溶性炭酸塩の溶解度以内であればよく、特に制限されるものではない。

【0017】

本発明において粒状媒体(c)としては、耐酸性や耐アルカリ性等の耐薬品性、耐水性、非反応性、延性、非破壊性を有する高速流動可能な粒状物が用いられる。ここで、非反応性とは、可溶性バリウム塩含有溶液(a)、二酸化炭素、可溶性炭酸塩含有溶液及び炭酸バリウムスラリー(d)との間で反応性を有しないことをいう。このような粒状媒体(c)としては、例えば、セラミックスビーズ、樹脂ビーズ等が挙げられる。また、セラミックスビーズとしては、例えば、ジルコニアビーズ、アルミナビーズ、シリカビーズ、ゼオライトビーズ、炭化珪素、窒化珪素等が挙げられる。

【0018】

粒状媒体(c)の形状は、例えば、球状、紡錘状、円柱状、不定形状等が挙げられる。このうち、球状であると、生成した炭酸バリウムに対し高速流動の際に略一定の剪断力や摩擦力を付与でき、炭酸バリウムの粒径や品質のばらつきが少ないため好ましい。

【0019】

粒状媒体(c)の粒径は、通常、0.05~10mm、好ましくは0.1~3mmである。粒状媒体(c)の径が0.05mm未満であると、粒状媒体(c)と同一系内にある炭酸バリウムスラリー(d)とのフィルター等による機械的分離が困難になり易いため好ましくなく、一方、粒状媒体(c)の径が10mmを越えると BET比表面積が5m²/g以上の微細な炭酸バリウムを得られ難くなり易いと共に、高速で流動させる処理が長時間必要になりエネルギー効率が低下し易いため好ましくない。本発明において、粒状媒体(c)は上記のうち1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0020】

第1の微粒炭酸バリウムの製造方法は、上記の可溶性バリウム塩含有溶液(a)と、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液(b)と、粒状媒体(c)とを、粒状媒体(c)が高速で流動する状態で接触させるものである。第1の微粒炭酸バリウムの製造方法において、接触とは、可溶性バリウム塩含有溶液(a)と、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液(b)との存在下で、これらと粒状媒体(c)とが接触する状態、すなわち、(a)、(b)及び(c)の3者が接触する状態を意味する。

【0021】

接触させる際の可溶性バリウム塩含有溶液（a）等の混合順序は、特に限定されるものでなく、例えば、（a）と（c）を混合し該混合物を粒状媒体（c）が高速で流動する状態において該混合物に（b）を添加する順序、可溶性炭酸塩含有溶液（b）と（c）を混合し該混合物を粒状媒体（c）が高速で流動する状態において該混合物に（a）を添加する順序、（a）、（b）及び（c）を粒状媒体（c）が高速で流動する状態になるように同時に混合する順序等が挙げられる。

【0022】

また、接触方法としては、可溶性バリウム塩含有溶液（a）等を反応装置内に連続的に供給し炭酸バリウムスラリー等を逐次排出するように連続的に接触させる処理方法であってもよいし、炭酸バリウム生成毎に反応容器内の炭酸バリウムスラリー等を入れ替えるいわゆるバッチ処理で断続的に接触させる処理方法であってもよい。

10

【0023】

本発明において、粒状媒体（c）が高速で流動する状態とは、粒状媒体（c）が最大周速度 $0.1 \sim 2.5 \text{ m/s}$ 、好ましくは $1 \sim 2.0 \text{ m/s}$ であることを意味する。なお、最大周速度が 0.1 m/s 未満であると、炭酸バリウム結晶への剪断力が不足し微粒の炭酸バリウムが得られ難く、一方、最大周速度が 2.5 m/s を越えると、粒状媒体（c）自体の摩耗により炭酸バリウムスラリー（d）を汚染し易いと共に、剪断力と摩擦熱のエネルギー効率が低下し易いため好ましくない。

【0024】

本発明において、粒状媒体（c）の反応装置内の充填率は、通常 $40 \sim 95\%$ 、好ましくは $60 \sim 95\%$ 、さらに好ましくは $70 \sim 90\%$ である。ここで、充填率とは、内部に水や粒状媒体（c）等を装入しない空の状態における反応装置内の空間のうち、攪拌機等の高速流動手段を除いた実質的な空間の容積に対して粒状媒体（c）の見かけ体積の占める比率を意味する。ここで見かけ体積とは、粒状媒体（c）同士の間に生じる空間をも含んだ粒状媒体（c）全体の外形が占める体積をいう。見かけ体積は、例えば、円筒状容器内に粒状媒体（c）を自然落下して充填し、上面を平らに均したときの粒状媒体（c）の高さと円筒状容器の底面積との積として求められる。粒状媒体（c）の充填率が該範囲内にあると、析出する炭酸バリウムに対する粒状媒体（c）の剪断力と摩擦力を適切に管理することができるため好ましい。これに対し、充填率が 95% を越えると媒体のロック現象が生じ駆動装置の過負荷になるため、また 40% 未満であると粒状媒体（c）の衝突確率が著しく低下して炭酸バリウムが微細化され難くなるため、それぞれ好ましくない。

20

【0025】

また、接触時間は、通常 1.5 秒以上 、好ましくは $1 \sim 10 \text{ 分}$ である。接触時間が 1.5 秒未満 であると、生成した炭酸バリウムの微細化や不純物の除去が充分に行われないため好ましくない。また、生成する炭酸バリウム中の不純物を充分に除去するには、接触時間は、上記範囲内でなるべく長くすることが好ましい。

30

【0026】

また、接触温度は、通常 100°C 以下、好ましくは $0 \sim 40^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 30^\circ\text{C}$ である。ここで、接触温度とは、可溶性バリウム塩含有溶液（a）と、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液（b）との接触時に存在する混合物全体の平均温度を意味する。接触温度が該範囲内であるときは接触処理温度がなるべく低いほど得られる炭酸バリウムの粒子径が小さくなるため好ましい。ただし、 0°C 未満であると、反応効率が悪くなるため好ましくない。

40

【0027】

また、可溶性バリウム塩含有溶液（a）と、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液（b）とが反応して、塩酸や硫化水素等の酸成分を副生するおそれがある場合は、必要により、可溶性バリウム塩含有溶液（a）又は可溶性炭酸塩含有溶液（b）にアルカリ剤を添加してもよい。アルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、アンモニア等が挙げられる。アルカリ剤の添加量は、生成する炭酸バリウムに対して当量以上にすることが好ましい。ここで

50

、当量とは、生成する炭酸バリウムとアルカリ剤との規定度が等しくなる量をいう。アルカリ剤を当量以上で添加すると、炭酸バリウムの生成の際に液のpHが7以上になるため、酸性領域で溶解し易い炭酸バリウムが溶解し難くなるため好ましい。アルカリ剤の添加方法の態様としては、例えば、可溶性バリウム塩含有溶液(a)にアルカリ剤を添加する態様、可溶性炭酸塩含有溶液(b)にアルカリ剤を添加する態様、可溶性バリウム塩含有溶液(a)と粒状媒体(c)との混合物にアルカリ剤を添加する態様、可溶性炭酸塩含有溶液(b)と粒状媒体(c)との混合物にアルカリ剤を添加する態様等が挙げられる。

【0028】

第1の微粒炭酸バリウムの製造方法において、可溶性バリウム塩含有溶液(a)と、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液(b)と、粒状媒体(c)と、さらに必要によりアルカリ剤とを、粒状媒体(c)が高速で流動する状態で接触させる具体的態様としては、例えば以下の方法が挙げられる。

【0029】

(1) 粒状媒体(c)を投入した反応装置内に、可溶性バリウム塩含有溶液(a)を供給し反応装置内を高速攪拌して粒状媒体(c)を該溶液(a)と共に高速流動させておき、この装置内に二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液(b)を導入して接触させる方法。

(2) 粒状媒体(c)を投入した反応装置内に、可溶性バリウム塩含有溶液(a)を供給し反応装置内を高速攪拌して粒状媒体(c)を該溶液(a)と共に高速流動させておき、この装置内にアルカリ剤を添加した後、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液(b)を導入して接触させる方法。

(3) 粒状媒体(c)を投入した反応装置内に、アルカリ剤を添加した可溶性バリウム塩含有溶液(a)を供給し反応装置内を高速攪拌して粒状媒体(c)を該溶液(a)と共に高速流動させておき、この装置内に二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液(b)を導入して接触させる方法。

(4) 粒状媒体(c)を投入した反応装置内に、可溶性バリウム塩含有溶液(a)を供給し反応装置内を高速攪拌して粒状媒体(c)を該溶液(a)と共に高速流動させておき、この装置内に二酸化炭素又はアルカリ剤を添加した可溶性炭酸塩含有溶液(b)を導入して接触させる方法。

(5) 粒状媒体(c)を投入した反応装置内に、可溶性炭酸塩含有溶液(b)を供給し反応装置内を高速攪拌して粒状媒体(c)を該溶液(b)と共に高速流動させておき、この装置内に可溶性バリウム塩含有溶液(a)を導入して接触させる方法。

(6) 粒状媒体(c)を投入した反応装置内に、可溶性炭酸塩含有溶液(b)を供給し反応装置内を高速攪拌して粒状媒体(c)を該溶液(b)と共に高速流動させておき、この装置内にアルカリ剤を添加した後、可溶性バリウム塩含有溶液(a)を導入して接触させる方法。

(7) 粒状媒体(c)を投入した反応装置内に、アルカリ剤を添加した可溶性炭酸塩含有溶液(b)を供給し反応装置内を高速攪拌して粒状媒体(c)を該溶液(b)と共に高速流動させておき、この装置内に可溶性バリウム塩含有溶液(a)を導入して接触させる方法。

(8) 粒状媒体(c)を投入した反応装置内に、可溶性炭酸塩含有溶液(b)を供給し反応装置内を高速攪拌して粒状媒体(c)を該溶液(b)と共に高速流動させておき、この装置内にアルカリ剤を添加した可溶性バリウム塩含有溶液(a)を導入して接触させる方法。

【0030】

粒状媒体(c)が高速で流動する状態で、可溶性バリウム塩含有溶液(a)と、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液(b)と、粒状媒体(c)とを接触させると、スラリー中で生成した炭酸バリウムが粒状媒体(c)により剪断力及び摩擦力を加えられて微細化するため、微粒炭酸バリウムを含むスラリーが得られる。該スラリーを、適宜、濾過、洗浄して微粒炭酸バリウム濾滓を分離し、該濾滓を乾燥すると、微粒炭酸バリウムが得られる

10

20

30

40

50

。得られる微粒炭酸バリウムは、B E T 比表面積が $5 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $5 \sim 40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、レーザー回折法により求められる平均粒径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、酸化性硫黄、ナトリウム、塩素等、可溶性塩類等の不純物含有量が 0.02 重量% 以下、好ましくは 0.01 重量% 以下、 700°C における強熱減量が 1.5 重量% 以下、好ましくは 0.3 重量% 以下の極めて高純度で且つ高比表面積の微細な炭酸バリウムである。また、得られる微粒炭酸バリウムは、炭酸バリウムの β から α への相転移温度 980°C よりも低い温度で脱 CO_2 が容易に行われる。

【0031】

本発明で用いられる反応装置としては、粒状媒体 (c) を、粒状媒体 (c) が高速で流動する状態で接触させることができる装置が挙げられ、例えば、反応容器と該反応容器内を攪拌する攪拌機とを有する混合攪拌装置（以下、「第1の反応装置」ともいう。）や、導入口及び排出口を備える反応容器と、該反応容器内を攪拌する攪拌機と、前記反応容器内に設けられ前記粒状媒体 (c) を前記反応容器内に滞留させるフィルターとを有する混合攪拌装置（以下、「第2の反応装置」ともいう。）等が挙げられる。第1の反応装置は接触処理をバッチ処理で断続的に行う場合に好適であり、第2の反応装置は接触処理を連続的に処理する場合に好適である。第2の反応装置としては、例えば、湿式分散粉碎装置が挙げられ、具体的にはビーズミル装置が挙げられる。なお、ビーズミル装置を用いる場合は、該装置に用いられるビーズとして上記粒状媒体 (c) を用いる。

【0032】

ビーズミル装置について、図1を参照して具体的に説明する。図1は、ビーズミル装置の一例を模式的に示した図である。反応装置1は、攪拌主軸にスクリュータイプのインペラ一が同軸に多数はめ込まれた構造の攪拌羽根部1bと、攪拌羽根部1bを駆動する攪拌羽根駆動部1eと、攪拌羽根部1bをインペラ一の外周との間に微小隙間を有するように収装すると共に攪拌羽根部1bと逆方向にインペラ一より低速で回転する回転筒1aと、回転筒1aの入口側に設けられる導入口1g、1fと、回転筒1aの出口側に設けられる排出口1hと、回転筒1a内の排出口1h近傍に配置されるメディア分離装置1dとを具備するものである。メディア分離装置1dはフィルターとして作用するものであり、メディア分離装置1dとしては、例えば、濾布、ギャップセパレーター、スクリーンセパレーター、遠心分離セパレーター等が用いられる。

【0033】

図1に示すビーズミル装置を用いて連続的に接触処理する方法の好ましい例とその作用を具体的に説明する。まず、導入口1gと接続される原料貯蔵槽2に、可溶性バリウム塩溶液とアルカリ剤を含むアルカリ調整バリウム溶液（以下「A液」ともいう。）を調製する。ここで、アルカリ剤の配合量は、生成する炭酸バリウム量の当量以上の量とする。一方、導入口1fと接続される炭酸ガスボンベ3中には、炭酸ガスを充填しておく。次に、導入口1gから回転筒1a内に粒状媒体 (c) を装入した後、原料貯蔵槽2と導入口1gとの間に設けられるポンプPを用いて、A液を導入口1gから回転筒1a内に導入し、回転筒1a及び攪拌羽根部1bを駆動してA液と粒状媒体 (c) との混合物を高速に流動させる。この際、混合物は、回転筒1a内の滞留時間が所定値を探ると共に、メディア分離装置1dで粒状媒体 (c) とA液とに分離され、粒状媒体 (c) は回転筒1a内に滞留し、A液は排出口1hから排出されるようにして、連続的に接触処理ができるようにしておく。ただし、排出口1hから排出されるA液は、接触後の微粒炭酸バリウムスラリーと混ざらないように図示しない生成物貯蔵槽4以外の槽に導入する。次に、排出口1hからの排出物が生成物貯蔵槽4に導入されるように排出口1hと生成物貯蔵槽4とを接続した後、この状態で炭酸ガスボンベ3中の炭酸ガスを導入口1fから回転筒1a内に導入し、可溶性バリウム塩と炭酸ガスとを粒状媒体 (c) が高速で流動する状態で接触させ、回転筒1a内を通過する間に炭酸バリウムを析出させる。炭酸バリウムは析出した瞬間から高速で流動する粒状媒体 (c) により剪断力及び摩擦力を加えられて微細化するため、回転筒1a内において微粒炭酸バリウムスラリーと粒状媒体 (c) とを含む混合物が得られる。該混合物は、メディア分離装置1dで粒状媒体 (c) と微粒炭酸バリウムスラリーと

10

20

30

40

50

に分離され、粒状媒体 (c) は回転筒 1 a 内に滞留し、微粒炭酸バリウムスラリーは排出出口 1 h から排出され生成物貯蔵槽 4 に導入する。生成物貯蔵槽 4 中の微粒炭酸バリウムスラリーを、適宜、濾過、洗浄、乾燥して、微粒炭酸バリウムを得る。

【0034】

次に、本発明に係る第 2 の微粒炭酸バリウムの製造方法について説明する。該方法は、炭酸バリウムスラリー (d) と粒状媒体 (c) との混合物を、粒状媒体 (c) が高速で流動する状態で流動処理するものである。

【0035】

第 2 の微粒炭酸バリウムの製造方法で用いられる炭酸バリウムスラリー (d) は、炭酸バリウムが水に分散しているものである。炭酸バリウムスラリーに用いられる炭酸バリウムとしては、特に限定されず、スラリーを調製しうるものであればどのようなものでもあつてもよい。また、炭酸バリウムスラリー (d) は、上記炭酸バリウムを水に分散させたもの以外に、炭酸バリウム生成時のスラリーをそのまま用いてもよい。このような炭酸バリウムスラリーとしては、例えば、第 1 の微粒炭酸バリウムの製造方法において、可溶性炭酸バリウム塩含有溶液 (a) と、二酸化炭素又は可溶性炭酸塩含有溶液 (b) とを、粒状媒体 (c) を混在させないで生成した炭酸バリウムスラリーを用いることができる。

【0036】

第 2 の微粒炭酸バリウムの製造方法で用いられる粒状媒体 (c) は、上記第 1 の微粒炭酸バリウムの製造方法と同様のものが用いられる。また、第 2 の微粒炭酸バリウムの製造方法で用いられる炭酸バリウムスラリー (d) と粒状媒体 (c) との混合物は、炭酸バリウムスラリー (d) と粒状媒体 (c) とを混合したものである。

【0037】

第 2 の微粒炭酸バリウムの製造方法は、炭酸バリウムスラリー (d) と粒状媒体 (c) との混合物を、粒状媒体 (c) が高速で流動する状態で流動処理するものである。該流動処理の条件は、上記接触時間に代えて本発明では特定の流動処理時間行うこと以外は、第 1 の微粒炭酸バリウムの製造方法における接触条件と同様であるため説明を省略する。

【0038】

第 2 の微粒炭酸バリウムの製造方法における流動処理時間は、通常 1 分以上、好ましくは 2 ~ 10 分である。流動処理時間が 1 分未満であると、炭酸バリウムの微細化や不純物の除去が充分に行われないため好ましくない。また、炭酸バリウム中の不純物を充分に除去するには、流動処理時間は、上記範囲内でなるべく長くすることが好ましい。

【0039】

第 2 の微粒炭酸バリウムの製造方法では、粒状媒体 (c) が高速で流動する状態で、炭酸バリウムスラリー (d) と粒状媒体 (c) との混合物を流動処理すると、スラリー中の炭酸バリウムが粒状媒体 (c) により剪断力及び摩擦力を加えられて微細化するため、微粒炭酸バリウムを含むスラリーが得られる。該スラリーから、適宜、濾過等により微粒炭酸バリウムを分離し、乾燥すると、微粒炭酸バリウムが得られる。得られる微粒炭酸バリウムは、第 1 の微粒炭酸バリウムの製造方法で得られるものと同様のものである。

【0040】

第 2 の微粒炭酸バリウムの製造方法で用いられる反応装置としては、第 1 の微粒炭酸バリウムの製造方法で用いられるものと同様のものが挙げられる。図 1 に示すビーズミル装置を用いて連続的に接触処理する方法の好ましい例とその作用を具体的に説明する。まず、粒状媒体 (c) を導入口 1 g から回転筒 1 a 内に導入しておく。次に、炭酸バリウムスラリーを導入口 1 g から回転筒 1 a 内に導入し、回転筒 1 a 及び攪拌羽根部 1 b を駆動して炭酸バリウムスラリーと粒状媒体 (c) との混合物を攪拌し、これらを粒状媒体 (c) が高速で流動する状態で回転筒 1 a 内を通過する間に流動処理する。この際、流動処理後の微粒炭酸バリウムスラリーは、回転筒 1 a 内の滞留時間が所定値を採ると共に、排出口 1 h から排出されるようにして、連続的に流動処理を行う。スラリー中の炭酸バリウムは、高速で流動する粒状媒体 (c) により剪断力及び摩擦力を加えられて微細化し、回転筒 1 a 内において微粒炭酸バリウムスラリーと粒状媒体 (c) とを含む混合物が得られる。

該混合物は、メディア分離装置 1 d で粒状媒体 (c) と微粒炭酸バリウムスラリーとに分離され、粒状媒体 (c) は回転筒 1 a 内に滞留し、微粒炭酸バリウムスラリーは排出口 1 h から排出され生成物貯蔵槽 4 に導入される。生成物貯蔵槽 4 中の微粒炭酸バリウムスラリーを、適宜、濾過、洗浄、乾燥して、微粒炭酸バリウムを得る。

【0041】

なお、初めに回転筒 1 a 内に導入する炭酸バリウムスラリーは、予め図 1 に示すビーズミル装置を粒状媒体 (c) を導入せずに用いて調製することができる。例えば、まず、導入口 1 g と接続される原料貯蔵槽 2 で、A 液を調製する。一方、導入口 1 f と接続される炭酸ガスボンベ 3 中には、炭酸ガスを充填しておく。次に、原料貯蔵槽 2 と導入口 1 g との間に設けられるポンプ P を用いて、A 液を導入口 1 g から回転筒 1 a 内に導入し、粒状媒体 (c) を導入せずに回転筒 1 a 及び攪拌羽根部 1 b を駆動して A 液を流動させる。この際、A 液は、回転筒 1 a 内の滞留時間が所定値を探ると共に、排出口 1 h から排出されるようにして、連続的に接触処理ができるようにしておく。ただし、排出口 1 h から排出される A 液は、図示しないポンプ等を用いて原料貯蔵槽 2 に戻す。次に、排出口 1 h からの排出物が図示しない中間生成物貯蔵槽に導入されるように排出口 1 h と中間生成物貯蔵槽とを接続した後、この状態で炭酸ガスボンベ 3 中の炭酸ガスを導入口 1 f から回転筒 1 a 内に導入し、回転筒 1 a 内で炭酸バリウムを析出させる。得られた炭酸バリウムスラリーは、メディア分離装置 1 d を通過した後、排出口 1 h から排出され中間生成物貯蔵槽に導入される。

10

【0042】

また、上記第 1 又は第 2 の微粒炭酸バリウムの製造方法において、可溶性バリウム塩含有溶液 (a)、可溶性炭酸塩含有溶液 (b)、炭酸バリウムスラリー (d)、微粒炭酸バリウムスラリー及び微粒炭酸バリウムスラリーの濾過洗浄液の 1 種又は 2 種以上に、粒子成長抑制剤を存在させると、粒子の成長を抑制し、微粒炭酸バリウムをさらに微粒子化することができる。粒子成長抑制剤を存在させるには、例えば、粒子成長抑制剤を、可溶性バリウム塩含有溶液 (a) 等に添加する方法が挙げられる。

20

【0043】

本発明で用いられる粒子成長抑制剤としては、例えば、多価アルコール、ピロリン酸、アスコルビン酸、カルボン酸及びカルボン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が用いられる。

30

【0044】

本発明で用いられる多価アルコールとしては、OH 基を 2 個以上有するものが挙げられ、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、アルコールグリセリン、エリスリット、アドニット、マンニット、ソルビット等が挙げられる。

【0045】

本発明で用いられるカルボン酸又はカルボン酸塩としては、カルボン酸又はカルボン酸塩であればよく特に種類を限定されるものでないが、例えば、クエン酸、カルボキシメチルセルロース、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、マレイイン酸、酒石酸、アジピン酸、アクリル酸、ポリカルボン酸、ポリアクリル酸、及びこれらのナトリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

40

【0046】

上記粒子成長抑制剤のうち、多価アルコール及びアスコルビン酸が、結晶成長防止効果が大きいため好ましい。また、多価アルコールとアスコルビン酸とを組み合わせて用い、可溶性バリウム塩含有溶液 (a) 又は可溶性炭酸塩含有溶液 (b) の一方又は両方にアスコルビン酸を添加してアスコルビン酸の存在下に炭酸バリウムを析出させて炭酸バリウムスラリーを得た後に、該スラリーに水より高沸点の多価アルコールを添加し、濾過、洗浄、乾燥すると、乾燥による成長と凝集が防止でき、微細で且つ粒度分布がシャープな炭酸バリウムを得ることができる。

【0047】

粒子成長抑制剤の添加量は、生成する炭酸バリウムに対して、0.1 重量 % 以上、好まし 50

くは0.75～30重量%、さらに好ましくは2～10重量%である。添加した粒子成長抑制剤は炭酸バリウム中に残留するが、焼成することにより除去することができる。このため、炭酸バリウムは粒子成長抑制剤を特に除去せずに、このまま、例えば、チタン酸バリウムの反応原料として用いることができる。

【0048】

粒子成長抑制剤を添加した場合に得られる炭酸バリウムは、BET比表面積が5～50m²/g、好ましくは5～40m²/g、レーザー回折法により求められる平均粒径が0.01～1.0μm、好ましくは0.05～0.5μmであり、酸化性硫黄、ナトリウム、塩素等、可溶性塩類等の不純物含有量が0.02重量%以下、好ましくは0.01重量%以下、700℃における強熱減量が1.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下の極めて高純度で且つ高比表面積の微細な炭酸バリウムである。また、得られる微粒炭酸バリウムは、炭酸バリウムのβからαへの相転移温度980℃よりも低い温度で脱CO₂が容易に行われる。10

【0049】

本発明に係る第1又は第2の製造方法で得られる微細炭酸バリウムは、陶磁器や光学ガラスの原料、特に、チタン酸バリウムや超伝導材等の電子材料用原料として好適に用いることができる。

【0050】

次いで、本発明に係るチタン酸バリウムの製造方法について説明する。該方法は、上記第1又は第2の微粒炭酸バリウムの製造方法で得られた微粒炭酸バリウムと、二酸化チタンとを混合して焼成するものである。本発明で二酸化チタンとを混合する微粒炭酸バリウムとしては、乾燥品が用いられる。20

【0051】

本発明で用いられる二酸化チタンとしては、種類及び製造履歴において特に制限されるものではないが、BET比表面積が5m²/g以上、好ましくは10～30m²/g、レーザー回折法により求められる平均粒子径が1μm以下、好ましくは0.1～0.5μmの範囲のものを好適である。また、かかる二酸化チタンは、高純度のチタン酸バリウムを得るために高純度のものを用いることが好ましい。

【0052】

二酸化チタンの混合量は、微粒炭酸バリウム中のBaに対して、Ti/Baのモル比で、通常0.95～1.05、好ましくは0.99～1.01である。30

【0053】

微粒炭酸バリウムと二酸化チタンとの混合方法は、乾式又は湿式のいずれの方法でもよいが、均一混合が容易な点でビーズミル、ボールミル等の常法による湿式混合装置で行うことが好ましい。

【0054】

微粒炭酸バリウムと二酸化チタンとの混合により得られた混合物は、所望により粉碎し、焼成を行う。なお、混合物が湿式混合等のために水分を含む場合は、混合物は、乾燥して水分を除去した後、所望により粉碎し、焼成を行う。乾燥条件は、特に限定されるものではなく、例えば、放置して自然乾燥させる方法、50～200℃で乾燥処理する方法が挙げられる。40

【0055】

焼成温度は、通常700～1200℃、好ましくは800～1000℃、好ましくは800～900℃である。本発明で用いられる微粒炭酸バリウムは、炭酸バリウムのβからαへの相転移温度980℃よりも低い温度で脱CO₂が容易に行われるため、比較的低温でチタン酸バリウムを製造することができる。また、本発明では、前記乾燥後に、乾燥物を通常700～1200℃、好ましくは800～1000℃で仮焼した後、該仮焼物を粉碎し、所望により造粒した後、さらに通常700～1200℃、好ましくは800～1000℃で焼成を行ってもよい。

【0056】

焼成後のチタン酸バリウムは、例えば、酸溶液で洗浄し、水洗い、乾燥することにより製品とすることができます。乾燥方法は常法を用いればよく特に限定されるものでないが、例えば、噴霧乾燥機を用いる方法が挙げられる。

【0057】

本発明で得られるチタン酸バリウムは、電子顕微鏡観察により求められる平均粒子径が0.05～2μmであり、極めて高純度で、且つ電子部品用として好適なチタン酸バリウムである。

【0058】

なお、必要により、焼成の前、すなわち、二酸化チタンとの混合時又は仮焼後に、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の希土類元素、Ba、Li、Bi、Zn、Mn、Al、Si、Ca、Sr、Co、V、Nb、Ni、Cr、Fe及びMgから選ばれる少なくとも1種の元素を含有する副成分元素含有化合物を混合し、この後に焼成を行うと、副成分元素の酸化物を含むチタン系ペロブスカイト型セラミック原料粉末を得ることができる。これらの副成分元素含有化合物の組み合わせや添加量は、生成するセラミック原料粉末に必要な誘電特性に合わせて任意に設定することができる。具体的な副成分元素含有化合物の添加量は、チタン酸バリウム100重量部に対して、副成分元素含有化合物中の元素として、通常0.1～5重量部である。

【0059】

本発明で得られるチタン酸バリウム及びチタン系ペロブスカイト型セラミック原料粉末は、積層コンデンサの製造原料として使用することができる。例えば、まず、上記チタン酸バリウム又はチタン系ペロブスカイト型セラミック原料粉末と、添加剤、有機系バインダ、可塑剤、分散剤等の従来公知の配合剤とを混合し分散させてスラリー化し、該スラリー中の固形物を成形してセラミックシートを得る。次にこのセラミックシートの一面に内部電極形成用導電ペーストを印刷し、乾燥後、複数枚のセラミックシートを積層し、次に厚み方向に圧着することにより積層体を形成する。さらに、この積層体を加熱処理して脱バインダ処理を行い、焼成して焼成体を得る。その後、この焼結体にIn—Gaペースト、Niペースト、Agペースト、ニッケル合金ペースト、銅ペースト、銅合金ペースト等を塗布して焼き付けることにより積層コンデンサを得ることができる。

【0060】

また、本発明で得られるチタン酸バリウム又はチタン系ペロブスカイト型セラミック原料粉末は、例えば、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂に配合し、樹脂シート、樹脂フィルム、接着剤等としてプリント配線板や多層プリント配線板等の材料に好適に用いることができる。また、前記チタン酸バリウム又は前記セラミック原料粉末は、EL素子の誘電体材料、内部電極と誘電体層との収縮差を抑制するための共材、電極セラミックス回路基板やガラスセラミックス回路基板の基材及び回路周辺材料の原料、排ガス除去や化学合成等の反応時に使用される触媒、帯電防止効果やクリーニング効果を付与する印刷トナーの表面改質材等として好適に用いることができる。

【0061】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0062】

以下の実施例及び比較例で用いるビーズミル装置について、図1を参照して説明する。図1はビーズミル装置の模式図である。図1中、ビーズミル装置1は、アイメックス株式会社製の型式UVM-5であり、攪拌主軸にスクリュータイプのインペラが同軸に多数はめ込まれた構造の攪拌羽根部1bと、攪拌羽根部1bを駆動する攪拌羽根駆動部1eと、攪拌羽根部1bをインペラの外周との間に微小隙間を有するように収装すると共に攪拌羽根部1bと逆方向にインペラより低速で回転する回転筒1a(容量:5L)と、回転筒1aの入口側に設けられる導入口1g、1fと、回転筒1aの出口側に設けられる排出

10

20

30

40

50

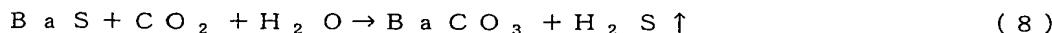
口 1 h と、回転筒 1 a 内の排出口 1 h 近傍に配置されるメディア分離装置 1 d とを具備するものである。メディア分離装置 1 d としては、滤布を用いた。また、導入口 1 f には炭酸ガスボンベ 3 、導入口 1 g には原料貯蔵槽 2 、排出口 1 h には生成物貯蔵槽 4 を接続した。

【0063】

<微粒炭酸バリウムの製造方法>

実施例 1

硫化バリウム 84.7 g / L を含有する水溶液 5 L を原料貯蔵槽 2 に投入し、この水溶液にアスコルビン酸 25 g を粉末で添加溶解して、バリウム塩反応液（バリウム塩反応液 A）を調製した。なお、アスコルビン酸の添加量は、下記化学反応式（8）



から計算される炭酸バリウム量に対する添加率が 2.5 % に相当する量である。次いで、水酸化ナトリウム 300 g を蒸留水に溶解したものをバリウム塩反応液 A に添加して攪拌し、アルカリ反応液（アルカリ反応液 A）を調製した。なお、水酸化ナトリウムの添加量は生成する炭酸バリウムの当量以上に相当する量である。

【0064】

その後、ビーズミル装置 1 を用いて、粒状媒体（c）として 0.4 mm 径のジルコニアビーズを回転筒 1 a 内の充填率が 85 % になるように導入口 1 g から投入し、回転筒 1 a 及び攪拌羽根部 1 b を駆動してジルコニアビーズを周速度 10 m / s で攪拌すると共に、アルカリ反応液 A を回転筒 1 a 内を満たし且つ回転筒 1 a 内の滞留時間が 90 秒となるよう導入口 1 g から供給し、次いで、二酸化炭素を導入口 1 f から 1 L / 分の速度で吹き込んで回転筒 1 a 内で反応させ、反応後のスラリーを排出口 1 h から生成物貯蔵槽 4 に排出した。この時の回転筒 1 a 内の反応温度は 30 °C であり、また排出口 1 h から生成物貯蔵槽 4 に供給されるスラリーの pH が 12.5 まで低下した時点でアルカリ反応液 A 及び二酸化炭素の供給を停止し、接触反応を終了させた。なお、ジルコニアビーズはメディア分離装置 1 d を通過せず、生成物貯蔵槽 4 に移動することはなかった。

【0065】

次いで、生成物貯蔵槽 4 内のスラリー（スラリー A）を濾過、洗浄、乾燥して炭酸バリウム（炭酸バリウム A）を得た。この炭酸バリウムについて、BET 比表面積、平均粒子径、酸化性硫黄含有量及び強熱減量を測定した。この結果を表 1 に示す。平均粒子径はレーザー回折法で求めた。また、酸化性硫黄含有量及び強熱減量の測定方法について、以下に示す。

【0066】

・酸化性硫黄含有量

重量 W_0 の炭酸バリウム試料に、酸化剤として過マンガン酸カリウム水溶液を加えた後に塩酸を滴下して試料中の酸化性硫黄分を完全に酸化した後、未溶解残分の重量 W_1 を測定した。また、重量 W_0 の炭酸バリウム試料を塩酸に溶解し、未溶解残分の重量 W_2 を測定した。ここで、 W_1 より W_2 を引いた差量 W_3 を W_0 で除した値を酸化性硫黄含有量とした。

【0067】

・強熱減量

重量 W_0 の炭酸バリウム試料を加熱炉にて 700 °C で 1 時間加熱した時に減少した重量 W_4 を求め、 W_4 を W_0 で除した値を強熱減量とした。

【0068】

比較例 1

ジルコニアビーズを添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして炭酸バリウム（炭酸バリウム B）を得た。この炭酸バリウムについて、実施例 1 と同様にして BET 比表面積、平均粒子径、酸化性硫黄含有量及び強熱減量を測定した。この結果を表 1 に示す。

【0069】

【表 1】

	アスコルビン酸添加量 (%)	B E T 比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)	酸化性硫黄 含有量(重量%)	強熱減量 (重量%)
実施例1	2.5	16.0	0.12	0.005	0.74
比較例1	2.5	4.9	0.89	0.045	1.11

【0070】

表1の結果、本発明に係る製造方法で得られたものは、B E T 比表面積が増加し、微細で不純物量が低く、強熱減量の低い炭酸バリウムを得ることができることが分かる。

【0071】

実施例2

アスコルビン酸の添加量を50gとして、上記式(8)から計算される炭酸バリウム量に対する添加率を5.0%に相当する量とした以外は実施例1と同様にして炭酸バリウム(炭酸バリウムC)を得た。この炭酸バリウムについて、実施例1と同様にしてB E T 比表面積、平均粒子径、酸化性硫黄含有量及び強熱減量を測定した。この結果を表2に示す。

【0072】

比較例2

ジルコニアビーズを添加しなかったこと以外は実施例2と同様にして炭酸バリウム(炭酸バリウムD)を得た。この炭酸バリウムについて、実施例1と同様にしてB E T 比表面積、平均粒子径、酸化性硫黄含有量及び強熱減量を測定した。この結果を表2に示す。

【0073】

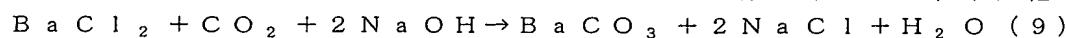
【表2】

	アスコルビン酸添加量 (%)	B E T 比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)	酸化性硫黄 含有量(重量%)	強熱減量 (重量%)
実施例2	5.0	23.5	0.05	0.015	1.33
比較例2	5.0	19.6	0.10	0.028	3.99

【0074】

実施例3

塩化バリウムの二水塩122.2g/Lを含有する水溶液10Lを原料貯蔵槽2に投入し、この水溶液にアスコルビン酸25gを粉末で添加溶解して、バリウム塩反応液(バリウム塩反応液C)を調製した。なお、アスコルビン酸の添加量は、下記化学反応式(9)



から計算される炭酸バリウム量に対する添加率が2.5%に相当する量である。次いで、水酸化ナトリウム300gを蒸留水に溶解したものをバリウム塩反応液Cに添加して攪拌し、アルカリ反応液(アルカリ反応液C)を調製した。なお、水酸化ナトリウムの添加量は生成する炭酸バリウムの当量以上に相当する量である。

【0075】

その後、ジルコニアビーズを投入しなかったこと、及びアルカリ反応液Aに代えてアルカリ反応液Cを用いたこと以外は実施例1と同様にして、ビーズミル装置1を用いてアルカリ反応液Cと二酸化炭素とを回転筒1a内の滞留時間が90秒となるように回転筒1a内で反応させ、反応後のスラリーを排出口1hから生成物貯蔵槽4に排出した。この時の回

10

20

30

40

50

転筒 1 a 内の反応温度は 30 ℃であり、また排出口 1 h から生成物貯蔵槽 4 に供給されるスラリーの pH が 13.2 まで低下した時点で反応を終了させた。なお、ジルコニアビーズはメディア分離装置 1 d を通過せず、生成物貯蔵槽 4 に移動することはなかった。

【0076】

次いで、予め生成物貯蔵槽 4 と導入口 1 g との間を図示しないポンプを介して接続してある戻り配管を用いて、生成物貯蔵槽 4 中のスラリー（スラリー E）を導入口 1 g に返送し、生成物貯蔵槽 4 と回転筒 1 a の間でスラリー E を循環させた。

【0077】

次いで、流動媒体として径が 0.4 mm のジルコニアビーズを回転筒 1 a 内の充填率が 85 % になるように導入口 1 g から投入し、ジルコニアビーズが周速度 10 m / s で攪拌されるように回転筒 1 a 及び攪拌羽根部 1 b を駆動してスラリー E の滞留時間が 90 秒となるようにして湿式粉碎処理を行い、粉碎処理後のスラリーを排出口 1 h から生成物貯蔵槽 4 に排出した。なお、ジルコニアビーズはメディア分離装置 1 d を通過せず、生成物貯蔵槽 4 に移動することはなかった。

【0078】

次いで、生成物貯蔵槽 4 内のスラリー（スラリー F）を濾過、洗浄、乾燥して炭酸バリウム（炭酸バリウム E）を得た。この炭酸バリウムについて、実施例 1 と同様にして BET 比表面積、平均粒子径及び強熱減量を測定し、また、塩素イオン含有量を下記の方法により測定した。この結果を表 3 に示す。

【0079】

・ 塩素イオン含有量
炭酸バリウム試料を硝酸に溶かし、この溶液に硝酸銀水溶液を加え塩素イオンを塩化銀とした。塩化銀の白濁の程度を塩化物の標準液と比濁して溶液中の塩化銀の濃度を求め、該濃度と炭酸バリウム試料の重量とから炭酸バリウム試料中の塩化物の含有量を定量した。

【0080】

比較例 3

スラリー E をスラリー F にする処理を行わず、スラリー E を直接に濾過、洗浄、乾燥したこと以外は実施例 3 と同様にして炭酸バリウム（炭酸バリウム F）を得た。この炭酸バリウムについて、実施例 1 と同様にして BET 比表面積、平均粒子径、強熱減量及び塩素イオン含有量を測定した。この結果を表 3 に示す。

【0081】

【表 3】

	アスコルビン酸添加量 (%)	BET 比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)	塩素イオン濃度 (ppm)	強熱減量 (重量%)
実施例 3	2.5	21.5	0.07	110	1.12
比較例 3	2.5	7.5	0.63	400	1.52

【0082】

表 3 の結果より、流動媒体を作用させることにより微細で不純物が低く、強熱減量が低い炭酸バリウムを得ることができることが分かる。

【0083】

実施例 4

生成物貯蔵槽 4 内のスラリー A をそのまま濾過することに代えて、スラリー A 中に含まれる炭酸バリウム量に対して 23.3 重量% となる量のエチレングリコールをスラリー A に添加し、攪拌してスラリー（スラリー G）を調製した後に、スラリー G を濾過した以外は

10

20

30

40

50

、実施例1と同様にして炭酸バリウム（炭酸バリウムG）を得た。この炭酸バリウムについて、実施例1と同様にしてBET比表面積、平均粒子径、酸化性硫黄含有量及び強熱減量を測定した。この結果を表4に示す。

【0084】

【表4】

	BET比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)	酸化性硫黄 含有量 (重量%)	強熱減量 (重量%)
実施例4	9.9	0.31	0.01	1.10

【0085】

<チタン酸バリウムの製造法>

実施例5

実施例3で得られた微粒炭酸バリウム（炭酸バリウムE）と高純度酸化チタン（チタン工業株式会社製、品名；クロルス酸化チタンKA-10C、BET比表面積；9.2 m²/g、平均粒子径0.37 μm）とをTi/Baのモル比で1.006となるように湿式混合機としてボールミル（三井三池化工機株式会社製、型式；アトライタMA-015C）を用いて充分混合し、130°Cで24時間乾燥後、粉碎した。次いで、900°Cで2時間焼成を行ってチタン酸バリウムを得た。

【0086】

得られたチタン酸バリウムは、走査型電子顕微鏡(SEM)写真から求めた平均粒子径が0.7 μmであり、また、このチタン酸バリウムについてCu Kα線を線源としてX線回折を行ったところ、未反応原料の炭酸バリウムと二酸化チタンのピークは確認できなかった。この結果を表5に示す。

【0087】

実施例6

実施例4で得られた微粒炭酸バリウム（炭酸バリウムG）と高純度酸化チタン（チタン工業株式会社製、品名；クロルス酸化チタンKA-10C、BET比表面積；9.2 m²/g、平均粒子径0.37 μm）とをTi/Baのモル比で1.006となるように湿式混合機としてボールミル（三井三池化工機株式会社製、型式；アトライタMA-015C）を用いて充分混合し、130°Cで24時間乾燥後、粉碎した。

【0088】

この粉碎物の一部0.08 gを示差熱分析器（マックスサイエンス株式会社製、型式；TG-DTA 2000）中で炭酸バリウムと二酸化チタンとの固相反応を行って、反応中のDTA曲線を図2に示す。また、この粉碎物4 gを坩堝中で830°Cで2時間焼成を行った際に得られたチタン酸バリウムは走査型電子顕微鏡(SEM)写真により求めた平均粒子径が0.5 μmであった。更に、このチタン酸バリウムについてCu Kα線を線源としてX線回折を行ったところ、未反応原料の炭酸バリウムと二酸化チタンのピークは確認できなかった。この結果を表5に示す。

【0089】

比較例5

市販の炭酸バリウム（平均粒子径1.4 μm、比表面積2.5 m²/g）、高純度酸化チタン（チタン工業株式会社製、品名；クロルス酸化チタンKA-10C、BET比表面積；9.2 m²/g、平均粒子径0.37 μm）とをTi/Baのモル比で1.006となるように湿式混合機としてボールミル（三井三池化工機株式会社製、型式；アトライタMA-015C）を用いて充分混合し、130°Cで24時間乾燥後、粉碎した。次いで、この粉碎物の一部0.08 gを示差熱分析器（マックスサイエンス株式会社製、型式；TG

- D T A 2 0 0 0) 中で炭酸バリウムと二酸化チタンとの固相反応を行って、反応中の D T A 曲線を図 2 に示す。

【 0 0 9 0 】

また、この粉碎物 4 g を坩堝中で 830 °C で 2 時間焼成を行った際に得られたチタン酸バリウムは電子顕微鏡観察による平均粒子径が 0.6 μm であった。更に、このチタン酸バリウムについて Cu K α 線を線源として X 線回折を行ったところ、未反応原料の炭酸バリウムと二酸化チタンのピークが確認できた。この結果を表 5 に示す。

【 0 0 9 1 】

【 表 5 】

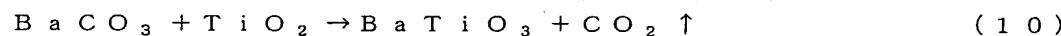
	平均粒子径 (μm)	X 線回折での未反応 原料のピーク
実施例 5	0.7	なし
実施例 6	0.5	なし
比較例 5	0.6	あり

10

【 0 0 9 2 】

20

実施例 6 と比較例 5 の結果より、比較例 5 の市販の微粒炭酸バリウムと二酸化チタンとを反応させたものは、図 2 において、下記反応式 (10)



に基づく、炭酸バリウムの相転移 ($\beta \rightarrow \alpha$) に伴う吸熱ピークが 980 °C 付近に見られるのに対して、実施例 6 の本発明の微粒炭酸バリウムと二酸化チタンとの反応は、この 980 °C 付近の相転移に伴う吸熱ピークがないことから、この相転移に達する前に脱 CO₂ が完了し、微粒炭酸バリウムと二酸化チタンとの反応によるチタン酸バリウムの生成反応が完了したことが解る。また、本発明の微粒炭酸バリウムと二酸化チタンとの反応は 830 °C という低温域でも、未反応炭酸バリウムが残存することなく高純度のチタン酸バリウムが得られることが解る。なお、実施例、比較例においてバリウム塩反応液、アルカリ反応液、スラリー及び炭酸バリウムに用いた符号の一覧を表 6 に示す。

30

【 0 0 9 3 】

【 表 6 】

	バリウム塩反応 液の種類	アルカリ反応液 の種類	焼成直前のスラ リーの種類	生成した炭酸バ リウムの種類
実施例 1	A	A	A	A
比較例 1	A	A	B	B
実施例 2	B	B	C	C
比較例 2	B	B	D	D
実施例 3	C	C	F	E
比較例 3	C	C	E	F
実施例 4	A	A	G	G

40

【 0 0 9 4 】

50

【発明の効果】

本発明に係る微粒炭酸バリウムの製造方法によれば、微細で、不純物含有量が低く、強熱減量が少ない微粒炭酸バリウムを低成本で製造することができる。また、上記方法で得られた微粒炭酸バリウムと二酸化チタンとを反応させることにより、電子部品用として好適なチタン酸バリウムが安価に得られる。

【図面の簡単な説明】

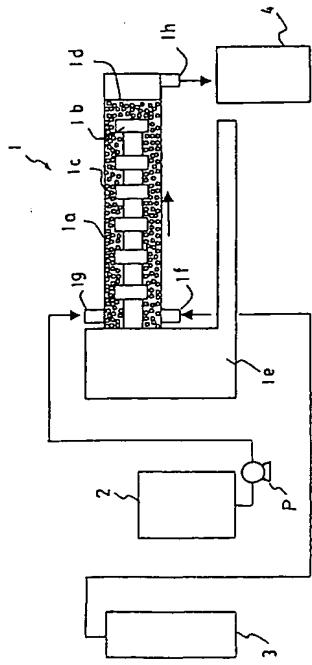
【図1】ビーズミル装置の一例を模式的に示した図である。

【図2】DTA曲線を示すグラフである。

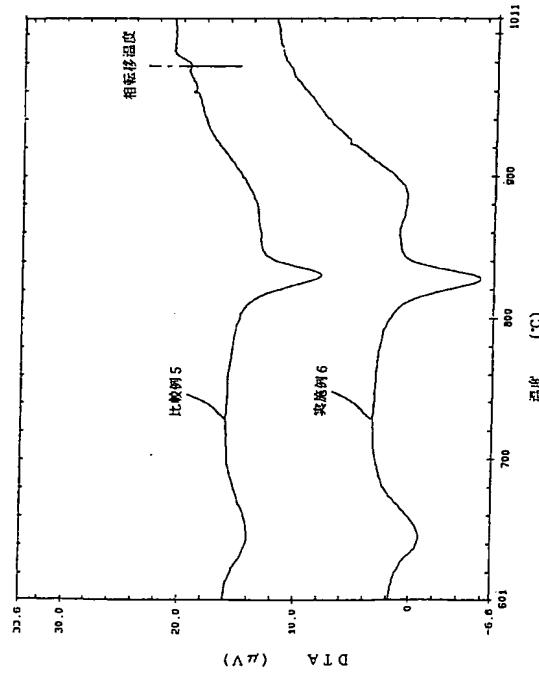
【符号の説明】

- | | | |
|----------|----------|----|
| 1 | ビーズミル装置 | 10 |
| 1 a | 回転筒 | |
| 1 b | 攪拌羽根部 | |
| 1 c | ジルコニアビーズ | |
| 1 d | メディア分離装置 | |
| 1 e | 攪拌羽根駆動部 | |
| 1 f, 1 g | 導入口 | |
| 1 h | 排出口 | |
| 2 | 原料貯蔵槽 | |
| 3 | 炭酸ガスボンベ | |
| 4 | 生成物貯蔵槽 | 20 |
| P | ポンプ | |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 木村 正明

東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 バライト工業株式会社内

(72) 発明者 山内 博重

東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 バライト工業株式会社内

(72) 発明者 成田 穀

東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会社内

F ターム(参考) 4G047 CA07 CB04 CC02 CD03

4G076 AA16 AB18 BA13 BB05 DA30